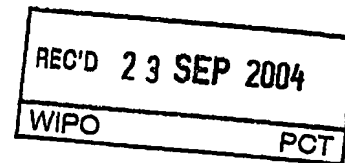


PCT/EP200 4 / 0 5 1 8 4 1
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 47 567.2

Anmeldetag:

14. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

CREAVIS Gesellschaft für Technologie
und Innovation mbH, Marl, Westf/DE

Bezeichnung:

Elektrischer Separator mit Abschaltmechanismus,
Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung
in Lithium-Batterien

IPC:

H 01 M 2/14

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 09. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Elektrischer Separator mit Abschaltmechanismus, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung in Lithium-Batterien

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren, die einen Abschaltmechanismus aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Batterien, insbesondere in Lithium-Batterien.

Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird.

Der Separator ist üblicherweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren aber für den Elektrolyten durchlässig sein. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die von Batterie-Zellen. Die Entwicklung wiederaufladbarer Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien geprägt.

Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere. Ein typischer organischer Separator besteht z. B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund.

Die heute häufig verwendeten Lithium-Batterien zeichnen sich im Vergleich zu Systemen mit wässrigen Elektrolyten, wie etwa NiCd-Batterien oder Nickel-Metallhydrid-Batterien, durch viele Vorteile, wie z. B. hohe spezifische Energiedichte, keine Selbstentladung und kein Memoryeffekt aus. Lithium-Batterien besitzen aber den Nachteil, dass sie einen brennbaren Elektrolyten enthalten, der zudem sehr heftig mit Wasser reagieren kann. Für Hochenergiebatterien, d. h. Batterien die viel Aktivmaterial enthalten, ist es deshalb sehr wichtig, dass im Falle eines Unfalls und einer damit einhergehenden Erwärmung der Zelle der Stromkreis in der Batterie unterbrochen wird. Dies erfolgt üblicherweise durch spezielle Separatoren, die aus einem Verbund aus Polypropylen(PP)-Polyethylen(PE)-PP bestehen. Ab einer bestimmten Temperatur, der Abschalttemperatur (shut down Temperatur), schmilzt das PE auf und die Poren des Separators werden verschlossen und der Stromkreis wird unterbrochen.

Nachteilig an diesen Separatoren ist die begrenzte thermische Stabilität, denn bei einer weiteren Erwärmung der Zelle schmilzt auch das Polypropylen, so dass es bei dieser Durchbrenntemperatur (melt down Temperatur) zu einem Aufschmelzen des gesamten Separators und somit zu einem großflächigen inneren Kurzschluss kommt, der häufig unter Feuerschein oder sogar Explosion zur Zerstörung der Batteriezelle führt. Nun sind zwar keramische Separatoren, wie z. B. Keramikpapiere oder Keramikvliese oder -gewebe bekannt, die den Effekt des Durchbrennens (melt down) nicht zeigen, diese zeigen leider aber auch keinen Abschalt(shut down)-Effekt, der insbesondere für Hochenergieanwendungen aber unverzichtbar ist und von Batterieherstellern gefordert wird.

Separatoren oder als Separatoren einsetzbare Membranen ohne Abschaltmechanismus sind hinlänglich, z. B. aus WO 99/15262 bekannt. Aus dieser Schrift kann auch die Herstellung von Separatoren oder Membranen, die als Separatoren geeignet sind, entnommen werden. Vorzugsweise werden als poröse Träger für die erfindungsgemäßen Separatoren allerdings keine elektrisch leitfähigen Träger wie z. B. Metallgewebe eingesetzt, da es bei der Verwendung solcher Träger zu inneren Kurzschlüssen kommen kann, wenn die keramische Beschichtung des Trägers nicht vollständig ist. Erfindungsgemäße Separatoren weisen deshalb bevorzugt Träger aus nicht elektrisch leitfähigen Materialien auf.

In neuster Zeit sind hybride Separatoren entwickelt worden, die Keramiken und Polymere aufweisen. In DE 102 08 277 wurden Separatoren basierend auf polymeren Substratmaterialien hergestellt, die eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung aufweisen. Trotz des vorhandenen polymeren Bestandteils zeigen diese Separatoren keinen Abschalteffekt wenn
5 bestimmte Temperaturen überschritten wurden, da vermutlich nicht alle Poren geschlossen wurden.

In der jüngeren Anmeldung DE 102 389 45 sind von der Anmelderin erstmals Separatoren beschrieben worden, die eine keramische Schicht, welche ein völliges Zusammenbrechen des
10 Separators (Melt-Down) verhindert, und eine Abschaltschicht aus Partikeln mit einem definierten Schmelzpunkt, die für eine sichere Abschaltung der Zelle (Shut-Down) bei einer Fehlfunktion der Batterie sorgt, aufweisen. Problematisch an der dort beschriebenen Abschaltschicht ist die nicht sehr hohe Abriebfestigkeit der Partikel, die zur Verletzung der Abschaltschicht bei der Verarbeitung der Separatoren führen kann.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, einen Separator bereitzustellen, der eine Abschaltschicht aufweist, die bei der Verarbeitung der Separatoren nicht beschädigt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine funktionsfähige Abschaltschicht auch aus
20 porösen Flächengebilden gebildet werden kann und dass eine solche Abschaltschicht keine Probleme bezüglich der Abriebfestigkeit aufweist und damit ein so ausgerüsteter Separator mit einer geringeren Gefahr der Beschädigung der Abschaltschicht verarbeitet werden kann. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, da auch mit porösen Flächengebilden als Abschaltschicht eine ausreichend hohe Gesamtporosität des Separators erzielt werden kann.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Separatoren mit Abschaltfunktion für Lithium-Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass auf der anorganischen Beschichtung, die Oxid-Partikel der Elemente
30 Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm aufweist, eine poröse Abschaltschicht aus einem Material, das bei einer vorgegebenen Temperatur schmilzt und die Poren der anorganischen Schicht schließt, vorhanden ist, wobei die Abschaltschicht durch ein

poröses Flächengebilde gebildet wird, und der Träger gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern aufweist.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Separators mit Abschaltfunktion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf eine poröse anorganische Schicht eines Separators ein poröses Flächengebilde als poröse Schicht (Abschaltschicht) aus einem Material aufgebracht und fixiert wird, das eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweist, die kleiner oder gleich der Schmelztemperatur des Trägermaterials und kleiner als die Schmelztemperatur der anorganischen Schicht ist.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen Separatoren in Batterien, insbesondere Lithiumbatterien sowie die Batterien selbst, die einen solchen erfindungsgemäßen Separator aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren, die einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, und eine auf der anorganischen Beschichtung eine mit dieser Schicht verbundene Abschaltsschicht aus einem Material, das bei einer vorgegebenen Temperatur schmilzt, aufweisen, haben den Vorteil, dass sie hervorragende Sicherheitseigenschaften aufweisen. So weisen diese erfindungsgemäßen Separatoren einen Abschaltmechanismus (shut-down) Mechanismus auf, der darauf basiert, dass die Abschaltsschicht beim Erreichen einer vorgegebenen Temperatur schmilzt und den Separator auf diese Weise verschließen, in dem das Material der Abschaltsschicht in die Poren des anorganischen Materials eindringt und diese verschließt. Zum sogenannten Melt-Down (Durchbrennen) kann es bei dem erfindungsgemäßen Separator dagegen nicht kommen, da auch bei höheren Temperaturen die anorganische Schicht einen großflächigen Kurzschluss innerhalb der Batterie verhindert. Die erfindungsgemäßen Separatoren erfüllen also die Anforderungen nach einer von verschiedenen Batterieherstellern geforderten Sicherheitsabschaltung durch den Shut-Down in den Batteriezellen. Die anorganischen Partikel sorgen dafür, dass es niemals zu einem Melt-Down kommen kann. Somit ist sichergestellt, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

Im Vergleich mit Separatoren, die ausschließlich ein flexibles poröses Flächengebilde als Träger aufweisen, weisen die erfindungsgemäßen Separatoren den Vorteil auf, dass als Trägermaterial ein polymeres Material eingesetzt werden kann, welches einen hohen Schmelzpunkt aufweist und somit die Herstellung der keramischen Beschichtung einfach
5 gelingt, und als Abschaltmaterial ein Material eingesetzt werden kann, welches einen niedrigeren, genau festgelegten Schmelzpunkt aufweisen kann. Die Festigkeit des Separators genauso wie die Herstellung des Separators ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr abhängig von dem gewünschten Abschaltmaterial.

10 Durch eine geeignete Wahl des als Abschaltschicht verwendeten porösen Flächengebildes insbesondere der Größe der Poren, wird die Porosität und damit die Leistungsfähigkeit des Separators nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße verringert.

Auch bei einem inneren Kurzschluss, der z. B. durch einen Unfall verursacht wurde, ist der
15 erfindungsgemäße Separator sehr sicher. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie bohren, geschieht je nach Separator folgendes: Der Polymerseparator würde an der Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf) schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und die Reaktion gerät außer Kontrolle. Bei dem erfindungsgemäßen Separator schmilzt die
20 polymere Abschaltschicht, nicht aber das anorganische Separatormaterial. Somit läuft die Reaktion im Inneren der Batteriezelle nach einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Batterie ist somit deutlich sicherer als eine mit Polymerseparator. Dies kommt vor allem im mobilen Bereich zum Tragen.

25 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Separators für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ◆ Hohe Porosität
- ◆ Ideale Porenweite
- ◆ Geringe Dicke
- 30 ◆ Geringes Flächengewicht
- ◆ Sehr gutes Benetzungsverhalten
- ◆ Hohe Sicherheit, d. h. kein melt-down aber ein shut-down-Effekt

♦ Geringe Gefahr der Beschädigung der Abschaltschicht bei der Verarbeitung

Der erfindungsgemäße Separator und ein Verfahren zu seiner Herstellung wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

5

Der erfindungsgemäße Separator mit Abschaltfunktion für Lithium-Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, zeichnet sich dadurch aus, dass auf der anorganischen Beschichtung, die Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist, eine poröse Abschaltschicht aus einem Material, das bei einer vorgegebenen Temperatur schmilzt und die Poren der anorganischen Schicht schließt, vorhanden ist, wobei die Abschaltschicht durch ein poröses Flächengebilde gebildet wird, und der Träger gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern, vorzugsweise Polymerfasern, aufweist oder aus diesen besteht. Die Abschaltschicht wird dabei vorzugsweise durch ein Gewebe, Vlies, Filz, Gewirke oder eine poröse Folie gebildet.

10

15

Prinzipiell ist es möglich, dass die Abschaltschicht auf beiden Seiten des Separators vorhanden ist. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn die Abschaltschicht nur auf einer Seite des erfindungsgemäßen Separators vorhanden ist. Eine einzige Abschaltschicht ist ausreichend, eine sichere Abschaltung im Bedarfsfall zu gewährleisten.

20

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Separatoren Träger auf, die flexibel sind und bevorzugt eine Dicke von weniger als 50 μm aufweisen. Durch die Flexibilität des Trägers wird gewährleistet, dass auch der erfindungsgemäße Separator flexibel sein kann. Solche flexiblen Separatoren sind vielseitiger einsetzbar, z. B. in sogenannten Wickelzellen. Die Dicke des Trägers hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Trägers abhängig ist.

25

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator deshalb Träger auf, die eine Dicke von kleiner 30 μm , besonders bevorzugt kleiner 20 μm aufweisen. Um eine ausreichend hohe Leistungsfähigkeit der Batterien, insbesondere bei Lithiumionenbatterien erreichen zu können

30

hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der erfindungsgemäße Separator einen Träger aufweist, der vorzugsweise eine Porosität von größer 50 %, bevorzugt von 50 bis 97 %, besonders bevorzugt von 60 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 % aufweist. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Vlieses (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Vlieses, also dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessungen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Fasern, insbesondere der Polymerfasern. Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn der Träger eine Porenradienverteilung aufweist, bei der mindestens 50 % der Poren einen Porenradius von 75 bis 150 μm aufweisen.

Der poröse Träger weist vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies. Als Polymerfasern weist der Träger vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern von Polymeren auf, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Polyacrylnitril (PAN), Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin (PO), wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) oder Mischungen solcher Polyolefine. Die Polymerfasern der Träger weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 5 μm auf. Besonders bevorzugte flexible Vliese weisen ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 , vorzugsweise von 5 bis 10 g/m^2 auf. Auf diese Weise wird eine besonders geringe Dicke und hohe Flexibilität des Trägers gewährleistet.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator ein Polymervlies als Träger auf, welches eine Dicke von kleiner 30 μm , vorzugsweise mit einer Dicke von 10 bis 20 μm aufweist. Besonders wichtig für die Verwendung in einem erfindungsgemäßen Separator ist eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies. Eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies führt in Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des erfindungsgemäßen Separators.

Der erfindungsgemäße Separator weist auf und in dem Träger eine poröse, elektrisch isolierende, anorganische Beschichtung, auf, die Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 μm und bevorzugt von 0,5 bis 5 μm aufweist.

Besonders bevorzugt weist der Separator eine auf und in dem Träger befindliche poröse anorganische Beschichtung auf, die Aluminiumoxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 aufweist, die mit einem Oxid der Metalle Zr oder Si verklebt sind. Durch das Vorhandensein der anorganischen Beschichtung auf und in dem porösen Träger werden die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Separators deutlich verbessert. So kann etwa ein Abplatzen der anorganischen Beschichtung vom Träger vermieden werden, was zu einem fatalen Versagen des Separators führen kann.

- 10 Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich ohne Beschädigung vorzugsweise bis auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise auf einen Radius von 100 m bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt von 50 mm bis herab zu 0,5 mm biegen. Die erfindungsgemäßen Separatoren zeichnen sich außerdem dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen können. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegsbarkeit des erfindungsgemäßen Separators hat den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Veränderungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können, ohne dass dieser beschädigt wird. Die Biegsbarkeit hat zudem den Vorteil, dass mit diesem Separator kommerziell standardisierte Wickelzellen produziert werden können. Bei diesen Zellen werden die Elektroden/Separator-Lagen in standardisierter Größe miteinander spiralförmig aufgewickelt und kontaktiert.

- Die erfindungsgemäß auf der anorganischen Schicht vorhandenen Abschaltschicht kann beispielweise aus natürlichen oder künstlichen Wachsen, (niedrigschmelzenden) Polymeren, wie z. B. speziellen Polyolefinen, wie z.B. Polyethylen oder Polypropylen, oder Polymermischungen oder Mischungen bestehen, wobei das Material der Abschaltschicht so ausgewählt wird, dass die Abschaltschicht bei der gewünschten Abschalttemperatur aufschmilzt und die Poren des Separators verschließt, so dass ein weiterer Ionenfluss größtenteils verhindert wird. Bevorzugte Materialien für die Abschaltschicht sind solche Materialien, die einen Schmelzpunkt von kleiner gleich 180 °C, vorzugsweise kleiner 130 °C aufweisen. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator als Material für die Abschaltschicht ein Material auf, welchen eine gleich hohe oder niedrigere, vorzugsweise eine niedrigere

Schmelztemperatur als das Material des Trägers bzw. von Teilen davon. Vorzugsweise beträgt die Schmelztemperaturdifferenz zwischen Material des Trägers und Material der Abschaltsschicht zumindest 10 K. Durch die Verwendung von Materialien, die den Shut-Down bei relativ niedrigen Temperaturen bewirken lässt sich ein Schmelzen oder Entzünden der die Batterien umgebenden Materialien, wie z. B. Gehäuse oder Kabel weitestgehend vermeiden. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator eine Abschaltsschicht aus Polyethylen (-wachs) auf.

Die Dicke der Abschaltsschicht ist prinzipiell beliebig, solange sichergestellt ist, dass eine Reduktion des Ionenflusses und damit der Leitfähigkeit des Separators, welche eine Reduktion der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte, verhindert wird. Die Dicke der Abschaltsschicht ist nur in sofern kritisch, als das eine zu dicke Schicht den Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltsschicht eine Dicke von 1 bis 20 μm , bevorzugt von 5 bis 10 μm aufweisen. Die Porosität der Abschaltsschicht beträgt bevorzugt von 30 bis 90 und besonders bevorzugt von 60 bis 80 %. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Material der Abschaltsschicht und zumindest Teile des Materials des Trägers identisch sind. Im Gegensatz zu Separatoren, die keine zusätzliche Abschaltsschicht aufweisen und bei denen allein das polymere Trägermaterial als Abschaltmaterial nicht ausreichend ist, da zwischen den Poren des Materials anorganische Partikel vorhanden sind, die ein vollständiges verschließen verhindern, wird durch das zusätzliche Material der Abschaltsschicht eine sichere Abschaltung gewährleistet.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Separator eine Porosität von 30 bis 80 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen. Unter der mittleren Porengröße und der Porosität ist die mittlere Porengröße und die Porosität zu verstehen, die nach der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden kann, z.B. mit einem Porosimeter 4000 von Carlo Erba Instruments. Der Quecksilber-Porosimetrie liegt die Washburn-Gleichung zu Grunde (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115-16 (1921)).

Die erfindungsgemäßen Separatoren mit Abschaltfunktion weisen vorzugsweise eine Dicke von kleiner 50 μm , bevorzugt eine Dicke von 5 bis 40 μm und ganz besonders bevorzugt eine Dicke von 20 bis 35 μm auf. Die Dicke des Separators hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Separators abhängig ist. Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer ionischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Der Separator selbst weist natürlich einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf, da er selbst isolierende Eigenschaften aufweisen muss. Zudem erlauben dünnere Separatoren eine erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann.

Die erfindungsgemäßen Separatoren mit Abschaltfunktion werden vorzugsweise hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Separators mit Abschaltfunktion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf eine poröse anorganische Schicht eines Separators ein poröses Flächengebilde als poröse Schicht (Abschaltsschicht) aus einem Material aufgebracht und fixiert wird, das eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweist, die kleiner oder gleich der Schmelztemperatur des Trägermaterials und kleiner als die Schmelztemperatur der anorganischen Schicht ist. Prinzipiell kann jeder Separator, der eine anorganische Schicht auf einem porösen Träger aufweist, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von erfindungsgemäßen Separatoren eingesetzt werden.

Die Herstellung von speziellen Separatoren bzw. Membranen, die als Separatoren in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, ist prinzipiell aus WO 99/15262 bekannt. Der dort beschriebene Einsatz von elektrisch leitfähigen Einsatzstoffen und flexiblen Trägern, wie z. B. Edelstahl, kann jedoch dazu führen, dass Separatoren erhalten werden, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren gar nicht oder nur sehr beschränkt einsetzbar sind. Der Einsatz von Separatoren, die gemäß dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, hat sich bei dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Separators als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Separatoren werden durch Aufbringen einer Suspension, die anorganische elektrisch nicht leitende Partikel auf einen porösen, nicht elektrisch leitenden

Träger und anschließendes Verfestigen der Suspension zu einer anorganischen Beschichtung auf und in dem porösen Träger erhalten.

Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, 5 Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf den Träger gebracht werden.

Der eingesetzte Träger weist vorzugsweise eine Dicke von kleiner 30 μm , bevorzugt kleiner 20 μm und besonders bevorzugt eine Dicke von 10 bis 20 μm auf. Besonders bevorzugt werden als Träger solche eingesetzt, wie sie bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Separators 10 beschrieben wurden. Der eingesetzte poröse Träger weist also vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymer-, Glas- oder Keramikfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies.

Bevorzugt weist der eingesetzte Träger Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur 15 von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise von 1 bis 5 μm aufweisen.

Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest ein Oxid des 20 Aluminiums, Siliziums und/oder Zirkoniums und zumindest ein Sol, der Elemente Al, Zr und/oder Si auf, und wird durch Suspendieren von Partikeln zumindest eines Oxids in zumindest einem dieser Sole hergestellt. Die eingesetzten Partikel weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,1 bis 20 μm , zur Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm auf.

25

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si erhalten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein 30 Chlorid, ein Carbonat oder eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis, oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen.

In einer Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für den einsetzbaren Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in
5 WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolysierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer
10 10 bis 60%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf mit polymeren Sol
15 vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für einen im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus,
20 dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolysierende
25 Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe, der hydrolysierbaren Verbindung, hydrolysiert wird. Eine bis zu 10fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolysierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolysierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter
30 diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten

Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

5

Zur Herstellung dieser Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden.

10

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus DE 101 42 622 und in ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Separators übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen bzw. Separatoren erhalten werden, die Fehler (wie z. B. Löcher oder Risse) aufweisen und damit unbrauchbar sind.

30

Es wurde gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Trägermaterialien, insbesondere die

Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere
5 Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Vernetzungsverhalten an das verwendete Vlies anzupassen.

10 Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der keramischen Komponenten auf dem und in einem polymeren Vliesmaterial führt. Solche guten Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Vliese, die Polymerfasern aufweisen, mittels Suspensionen
15 beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Suspension als Metalloxid-Partikel Aluminiumoxidpartikel eingesetzt, die bevorzugt eine mittleren Partikelgröße von 0,1 bis 20
20 aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente (Partikel) das 1 bis 250-fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50fache des eingesetzten Sols.

Aluminiumoxid-Partikel im Bereich der bevorzugten Partikelgrößen werden beispielweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen MZS 3 und MZS1 und von der Firma
25 AlCoA unter der Bezeichnung CT3000 SG, CL3000 SG, CT1200 SG, CT800SG und HVA SG angeboten.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Oxidpartikeln unter Umständen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr breite
30 Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt Metalloxidpartikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten und Hydroklassieren klassiert wurden.

Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern bzw. -vliesen als Substrat, aber auch zur Verbesserung der Haftung der später aufzubringenden Abschaltschicht, kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane, wie z. B. die Degussa-Silane GLYMO, MEMO, AMEO, VTEO oder Silfin, beizufügen. Das Beifügen von Haftvermittlern ist dabei bei Suspensionen auf Basis polymerer Sole bevorzugt. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidylfunktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate, Polyacrylnitril und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Die Haftvermittler müssen dabei so ausgewählt werden, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des als Substrat eingesetzten Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Als Haftvermittler sind insbesondere die in Tabelle 1 aufgeführten Silane einsetzbar. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen sehr viel weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ liegt.

Die nachfolgende Tabelle 1 enthält einen beispielhaften Überblick über einsetzbare Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Tabelle 1

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl	GLYMO
	Methacryl	MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl	MEMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino	AMEO, AMMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, Silfin
	Methacryl	MEMO

Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

5 GLYMO = 3-Glycidylxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

10 VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

Die durch die Beschichtungen auf und im Träger vorhandene Suspension kann z. B. durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximale Temperatur durch das Trägermaterial vorgegeben wird, ist diese entsprechend anzupassen. So wird je nach Ausführungsvariante des Verfahrens die auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 200 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 200 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 min. Das Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

Das Verfahren zur Herstellung von im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren kann z. B. so durchgeführt werden, dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen durchläuft und der so hergestellte Separator auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den Separator im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

Die so hergestellten Separatoren oder aber auf andere Arten hergestellte Separatoren weisen, wenn sie nicht unter Verwendung eines Haftvermittlers hergestellt wurden, häufig anorganische Beschichtungen auf, die einen sehr hydrophilen Charakter haben. Um eine gute Haftung des porösen Flächengebildes der Abschaltschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Schichten zu erreichen, sind mehrere Varianten möglich.

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltschicht zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren dienen können, wird beispielsweise in WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Schicht durch Behandlung mit Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilanen, wie sie z. B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z. B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363*), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für poröse stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, welche z. B. nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, angewendet werden. Zu diesem Zweck wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff (Membran oder Separator) mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser,

welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, auf einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. Alkohol im Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser im
5 Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z. B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem
10 Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyl-, Octyl- oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung
15 bei Temperaturen von 50 bis 350 °C und bevorzugt 150 bis 200 °C beschleunigt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltsschicht auch mit anderen Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der in Tabelle 1 genannten
20 Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d. h. dass die poröse anorganische Schicht mit einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird. Insbesondere kann die Behandlung in der Weise erfolgen, dass bei der Herstellung des Separators wie oben beschrieben Haftvermittler eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Haftvermittler ausgewählt aus der Reihe der hydrolisierten oder nicht hydrolisierten
25 funktionalisierten Alkyltrialkoxysilane. Ganz besonders bevorzugt werden MEMO, AMEO und/oder GLYMO als Haftvermittler eingesetzt.

Die Abschaltsschicht auf Basis eines porösen Flächengebildes wird auf der porösen anorganischen Schicht des Separators vorzugsweise dadurch erzeugt, dass als poröses
30 Flächengebilde ein Gewebe, Gewirke, Filz, Vlies oder eine poröse Folie auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht wird. Das Aufbringen der Abschaltsschicht kann z.B. durch Auflegen oder Aufkaschieren des porösen Flächengebildes auf die poröse anorganische Schicht

erfolgen. Das Kaschieren kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, die unterhalb der Schmelztemperatur des Materials des Flächengebildes liegt, durchgeführt werden. Beim Kaschieren können die oben genannten Haftvermittler als Kaschiermittel eingesetzt werden. Die Haftvermittler können aus der bekannten Reihe der Alkyltrialkoxysilane ausgewählt sein. Diese Haftvermittler liegen vorzugsweise in Form von Lösungen oder Solen vor und werden entweder zuerst auf Polymer oder Separator aufgebracht und dort verfestigt oder aber die Silane werden direkt vor bzw. bei dem Kaschieren eingebracht und so Polymer und Keramik verklebt. Geeignete Silane sind z. B. von der Degussa als reine Produkte oder als wässrige Lösungen des hydrolysierten Silans unter z. B. der Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich.

Beim Aufkaschieren (mit oder ohne Verwendung eines Kaschiermittels) aber auch beim Auflegen des porösen Flächengebildes kann die Abschaltschicht nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur, so dass ein Anschmelzen des Materials ohne Änderung der eigentlichen Form des porösen Flächengebildes erreicht wird, auf der porösen anorganischen Schicht fixiert werden. Sind Kaschiermittel oder Haftvermittler eingesetzt worden, so kann die Abschaltschicht nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht auch durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von größer 50 und kleiner der Schmelztemperatur des Materials der Abschaltschicht erwärmt werden, so dass die Abschaltschicht über die Haftvermittler mit dem Separator verklebt werden.

Eine solche Temperaturbehandlung kann aber auch erforderlich sein, um die Silane als Haftvermittler zu aktivieren, damit diese die Abschaltschicht mit dem keramischen Separator verkleben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird MEMO als Haftvermittler zwischen Abschaltschicht und keramischem Separator verwendet. Die Aktivierung erfolgt hier mit UV-Licht bei einer bevorzugten Wellenlänge von 200 bis 300 nm.

Eine weitere Möglichkeit der Fixierung der Abschaltschicht auf der porösen anorganischen Schicht des Separators kann z.B. dadurch erfolgen, dass die Abschaltschicht auf die poröse

anorganische Schicht aufgebracht (aufgelegt) wird und bei der Fertigung der Batterie fixiert wird, wie z.B. durch mit einwickeln bei Wickelzellen oder in entsprechend gestapelten prismatischen Zellen.

- 5 Als Material für die Abschaltschicht können alle Materialien eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material für die Abschaltschicht wird dabei entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft als Material solche porösen Flächengebilde als Abschaltschicht einzusetzen, die ausgewählt sind aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen. Vorzugsweise weisen diese eine Schmelztemperatur von kleiner gleich 180 °C, bevorzugt kleiner 150 °C und ganz besonders bevorzugt kleiner 130 °C auf. Besonders bevorzugt werden als Abschaltschichten solche aus Polypropylen- oder Polyethylen(-wachs) eingesetzt. Mögliche Lieferanten für solche polymeren Flächengebilde sind typische Vlieslieferanten wie Freudenberg oder Hersteller organischer Separatoren wie Celgard, DSM, Asahi oder Ube. Es kann wie oben angegeben vorteilhaft sein, wenn das Material, aus welchem das poröse Flächengebilde besteht, mit zumindest einem Teil des Materials des Trägers identisch ist.

- 20 Das Aufbringen des porösen Flächengebildes und gegebenenfalls von Haftvermittlern sowie ein eventuelles Erwärmen kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich durchgeführt werden. Wird ein flexibler Separator als Ausgangsmaterial eingesetzt, so kann dieser wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls Erwärmungsapparat geführt und anschließend wieder aufgerollt werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Separatoren bzw. die erfindungsgemäß hergestellten Separatoren können insbesondere als Separator in Batterien, insbesondere als Separator in Lithiumbatterien, vorzugsweise Lithium-Hochleistungs- und Hochenergiebatterien eingesetzt werden. Solche Lithium-Batterien können als Elektrolyten Lithiumsalze mit großen Anionen in Carbonaten als Lösemittel auf. Geeignete Lithiumsalze sind z. B. LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 oder LiPF_6 , wobei
30 LiPF_6 besonders bevorzugt ist. Als Lösemittel geeignete organische Carbonate sind z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat oder Diethylcarbonat oder Mischungen davon.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Batterien, insbesondere Lithium-Batterien die einen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Separator aufweisen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf
5 beschränkt zu sein.

Vergleichsbeispiel 1: S450PET-Separator ohne Abschaltfunktion

Zu 160 g Ethanol wurden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO_3 -Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Hersteller aller
10 Dynasilane: Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Hersteller beider Aluminiumoxide: Martinswerke) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

15

Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 22 μm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m^2 wurde dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, $T = 220^\circ\text{C}$) mit obigem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze aufgewalzt. Das Vlies lief anschließend durch einen Ofen (Länge 1 m), der die
20 angegebene Temperatur aufweist. In den nachfolgenden Versuchen wurde die gleiche Methode bzw. Anordnung zur Beschichtung verwendet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm und einer Dicke von ca. 50 μm . Die Gurley-Zahl betrug etwa 10.

25 Vergleichsbeispiel 2: Li-Ionen-Batterie mit hybridem keramischem Separator ohne Abschaltfunktion

Ein gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellter S450PET-Separator wurde in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat gebaut. Es wurde das
30 Lade- und Entladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigte nach etwa 250 Zyklen (Laden/Entladen mit C/5) nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte.

Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200.-ten Ladezyklus schadete der Batterie nicht.

Diese Batterie wurde über die äußeren Kontakte kurzgeschlossen. Aufgrund des großen Stromes der jetzt fließt und des Innenwiderstands des Separators kommt es zu einer sehr starken Erwärmung der Zelle auf über 200 °C. Hierbei öffnet sich das Sicherheitsventil und die Zelle bläst ab, d.h. Elektrolyt dringt aus der Zelle aus. Aufgrund der keramischen Natur des Separators kommt es aber zu keinem melt-down, durch welchen sich die Temperatur weiter erhöhen würde und die Zelle unter Umständen explodieren könnte. Am Ende ist die Zelle vollständig entladen.

Beispiel 1: S450PET/SD-Separator mit Abschaltfunktion (erfindungsgemäß)

Der Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 wird mit einem Sol aus 2,5 g AMEO und 2,5 g GLYMO sowie 2 g 5 % HNO_3 in 100 g Ethanol behandelt. Auf den noch feuchten Separator wird eine poröse PE-Folie (Dicke 10 μm , Porosität: 60%) aufgelegt und bei 110°C getrocknet.

Der Separator hat eine Gurley-Zahl von etwa 20. Nach dem Erwärmen auf 130°C für 10 min steigt die Gurley-Zahl auf ca. 500 an.

Beispiel 2: S450PET/SD-Separator mit Abschaltfunktion (erfindungsgemäß)

Der Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde mit einem Sol aus 5 g MEMO sowie 2 g 5 % HNO_3 in 100 g Ethanol behandelt. Auf den noch feuchten Separator wurde eine poröse PE-Folie (Dicke 10 μm , Porosität: 60%) aufgelegt und mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt.

Der Separator hat eine Gurley-Zahl von etwa 20. Nach dem Erwärmen auf 130°C für 10 min steigt die Gurley-Zahl auf ca. 500 an.

Beispiel 3: S450PET/SD-Separator mit Abschaltfunktion (erfindungsgemäß)

Auf einen Separator gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde ein PE-Vlies (Dicke: 8 μm , Porosität: ca. 70%) bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von 115°C auflaminiert.

Der Separator hat eine Gurley-Zahl von etwa 15. Nach dem Erwärmen auf 130°C für 10 min steigt die Gurley-Zahl auf ca. 500 an.

Beispiel 4: Batterie mit Separator gemäß Beispiel 1

- 5 Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter S450PET/SD-Separator wurde in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO_2 , einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus LiPF_6 in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat eingebaut. Es wurde das Lade- und Entladeverhalten dieser Batterie überprüft. Die Batterie zeigte nach etwa 250 Zyklen (Laden/Entladen mit C/5) nur einen geringen Abfall der Kapazität um wenige Prozentpunkte.
- 10 Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt im 200.-ten Ladezyklus schadete der Batterie nicht.

- Diese Batterie wurde anschließend über die äußeren Kontakte kurzgeschlossen. Aufgrund des großen Stromes der jetzt fließt und des Innenwiderstands des Separators kommt es zu einer
- 15 sehr starken Erwärmung der Zelle. Bei einer Temperatur von 130°C kommt es aber zum Schmelzen der Abschaltsschicht und der Strom bricht zusammen. Die Temperatur steigt nur noch wenig weiter an, das Sicherheitsventil öffnet nicht. Es tritt kein Elektrolyt aus!

Bestimmung des BP:

- 20 Der Bubble Point (BP) ist der Druck in bar, bei dem eine Gasblase durch eine vollständig benetzte Membrane (Separator) tritt. Er ist ein Maß für die Größe der größten Pore bzw. Fehlstelle in einer Membrane. Je kleiner der BP desto größer ist die größte Pore bzw. der größte Fehler (Loch).
- 25 Zur Messung des Bubble Points wurde eine Membrane mit einer Größe von 30 mm Durchmesser zugeschnitten. Die zugeschnittene Membrane wurde in der Benetzungsflüssigkeit (VE-Wasser) wenigstens einen Tag lang gelagert. Die so vorbereitete Membrane wurde in einer Apparatur zwischen einer runden Sintermetallscheibe mit einem BP von ca. 0 bar (Messung ohne Membran), die als Stützmaterial dient, und einer Silikongummidichtung eingebaut, wobei
- 30 die Apparatur oberhalb der Membran ein nach oben offenes Gefäß aufwies, welches den gleichen Querschnitt aufwies wie die Membran und mit 2 cm mit VE-Wasser gefüllt wurde, und unterhalb der Membran ein zweites Gefäß aufwies, welches ebenfalls den gleichen

Querschnitt wie die Membran aufwies, und welches mit einem Lufteinlass ausgerüstet war, über welchen Pressluft über ein Druckminderventil in das Gefäß eingeleitet werden konnte. Die Membran wurde dabei unter der Sintermetallscheibe eingebaut, sodass die Sintermetallscheibe den Boden des oberen Gefäßes bildete und die Membrane das untere Gefäß abschloss. In 0,1
5 bar Schritten wurde anschließend der Druck im unteren Gefäß erhöht, wobei zwischen jeder Druckerhöhung eine halbe Minute liegt. Nach jeder Druckerhöhung wurde die Wasseroberfläche im oberen Gefäß für ca. eine halbe Minute beobachtet. Beim Auftreten der ersten kleinen Gasbläschen an der Wasseroberfläche ist der Druck des BP erreicht und die Messung wurde abgebrochen.

10

Bestimmung der Gurley-Zahl

Die Gurleyzahl wurde in der gleichen Apparatur bestimmt wie der BP. Bei der Bestimmung der Gurley-Zahl wurde aber die Zeit t bestimmt, die ein Gasvolumen von 100 ml benötigt um durch eine Fläche von $6,45 \text{ cm}^2$ (bei einem Druck von 31 cm Wassersäule des Gases) zu
15 strömen. Die Zeit t ist die Gurley-Zahl.

Patentansprüche:

1. Separator mit Abschaltfunktion für Lithium-Batterien umfassend einen porösen Träger mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf der anorganischen Beschichtung, die Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm aufweist, eine poröse Abschaltschicht aus einem Material, das bei einer vorgegebenen Temperatur schmilzt und die Poren der anorganischen Schicht schließt, vorhanden ist, wobei die Abschaltschicht durch ein poröses Flächengebilde gebildet wird, und der Träger gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern aufweist.
2. Separator gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Abschaltschicht durch ein Gewebe, Vlies, Filz, Gewirk oder eine poröse Folie gebildet wird.
3. Separator gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger flexibel ist und eine Dicke von weniger als 50 µm aufweist.
4. Separator nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger ein Polymervlies ist.
5. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Polymerfasern des Trägers, ausgewählt sind aus Fasern von Polyacrylnitril, Polyester und/oder Polyamid.
6. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltschicht eine Dicke von 1 bis 20, bevorzugt von 5 bis 10 μm aufweist.

7. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltschicht aus einem Material, ausgewählt aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen oder künstlichen Wachsen oder Mischungen davon besteht.

10 8. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltschicht aus einem Material besteht, welches eine Schmelztemperatur von kleiner 130 °C aufweist.

15 9. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Material der Abschaltschicht und zumindest Teile des Materials des Trägers identisch sind.

20 10. Verfahren zur Herstellung eines Separators mit Abschaltfunktion,

dadurch gekennzeichnet,

dass auf eine poröse anorganische Schicht eines Separators ein poröses Flächengebilde als poröse Schicht (Abschaltschicht) aus einem Material aufgebracht und fixiert wird, das eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweist, die kleiner oder gleich der
25 Schmelztemperatur des Trägermaterials und kleiner als die Schmelztemperatur der anorganischen Schicht ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass damit ein Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltsschicht hydrophobiert wird.

- 5 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltsschicht mit einem Haftvermittler behandelt wird.

- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass die poröse anorganische Schicht durch Verwendung eines polymeren Sols, welches ein Silan als Haftvermittler für die später aufzubringende Abschaltsschicht aufweist, hergestellt wird.

15

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Haftvermittler ausgewählt wird aus der Reihe der hydrolisierten oder nicht hydrolisierten funktionalisierten Alkytrialkoxysilane.

20

16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltsschicht durch Aufbringen eines Gewebes, Gewirkes, Filzes, Vlieses oder einer porösen Folie auf die poröse anorganische Schicht erzeugt wird.

25

17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltsschicht nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von größer 50 und kleiner der Schmelztemperatur des Materials der Abschaltsschicht erwärmt wird, so dass die Abschaltsschicht über die Haftvermittler mit dem Separator verklebt werden.

30

18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Abschaltsschicht nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur, so dass ein
5 Anschmelzen des Materials ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert wird.

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Abschaltsschicht durch Aufkaschieren auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht wird.

20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die Abschaltsschicht auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht wird und durch Einwickeln bei der Fertigung der Batterie fixiert wird.

21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass als Material für die Abschaltsschicht ein solches eingesetzt wird, welches ausgewählt ist aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen und eine Schmelztemperatur von kleiner 180 °C aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 21,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass als Abschaltmaterial Polyethylen(wachs) eingesetzt wird.

23. Verwendung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als Separator in Lithiumbatterien.

30 24. Batterie, einen Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisend.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren für Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, mit Abschaltmechanismus sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5

Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird. Die Sicherheit spielt in Lithium-Batterien eine sehr wichtige Rolle, da im Gegensatz zu anderen Batterietypen (Pb, NiCd, NiMeH) als Lösemittel für den Elektrolyten nicht Wasser sondern ein brennbares Lösemittel, wie z. B. organische Carbonate verwendet wird. Aus diesem Grund ist es unbedingt notwendig, dass ein Separator für Lithiumzellen über einen geeigneten Abschaltmechanismus (shut down) verfügt und gleichzeitig nicht Durchbrennen (melt down) kann.

10

15 Diese Aufgabe wird durch einen erfindungsgemäßen elektrischen Separator gelöst, der eine Abschaltschicht aufweist, die aus einem porösen Flächengebilde gebildet wird. Da der Separator außerdem, eine poröse anorganische (keramische) Schicht auf einem Träger aufweist, kann es zu einem Durchbrennen der Zellen in Folge eines vollständig geschmolzenen Separators nicht kommen.

20